

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-45238

(P2004-45238A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷
G01N 22/00F 1
G01N 22/00
G01N 22/00F
U

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-203595 (P2002-203595)
(22) 出願日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(71) 出願人 396020800
 科学技術振興事業団
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 代理人 100087675
 弁理士 筒井 知

(72) 発明者 孫 勇
 福岡県飯塚市伊岐須1番九工大宿舎4-5
 O2

(72) 発明者 宮里 連郎
 福岡県北九州市八幡西区さつき台1-19
 -11

(54) 【発明の名称】 フラーレン類の分子回転速度測定方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的簡便で低廉な手段により、フラーレンやフラーレン誘導体の分子回転速度（回転数または回転周期）を測定することのできる方法を提供する。

【解決手段】 フラーレンまたはフラーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度を求める。電波として弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることが好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フラー・レンまたはフラー・レン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラー・レンまたはフラー・レン誘導体の回転速度を求めることを特徴とするフラー・レンまたはフラー・レン誘導体の回転速度の測定方法。

【請求項 2】

弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のフラー・レンまたはフラー・レン誘導体の回転速度の測定方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フラー・レン類の評価を行なうためにその分子の回転速度（回転数、回転周期）を測定する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ナノテクノロジーは、21世紀の技術革命を秘める未来技術として期待されており、このナノテクノロジーを担うナノ材料として中心的存在の一つがフラー・レンである。

フラー・レンは、 C_{60} （バックミンスターフラー・レン）をはじめとする球殻状炭素分子であり、1985年にクロトーとスマーリーにより発見されて以来、新たな研究対象として多くの研究者を引き付けるとともに、その特異な構造に基づく新規な機能性材料の創製が期待され、さまざまの用途開発も試みられている。 20

【0 0 0 3】

例えば、超伝導の分野においては、 C_{60} 結晶の超伝導転移温度が18Kであるのに対して、その化合物の $C_{60}HBr_3$ の超伝導転移温度は一気に117Kに達していることが見出されている。この温度は液体空素温度を遥かに超えており、超伝導発生メカニズムの解明や高温超伝導材料の実用化に大きな一步を踏み出した。また、新エネルギー分野では、フラー・レン類は水素を吸蔵する効果があり、燃料電池などの水素貯蔵材料として期待されている。医学や生命科学分野においては、バッキボールと呼ばれるフラー・レン分子は、不活性で毒性がなく、非常に小さいので細胞やタンパク質やウイルスなどと相互作用を起こしやすく、しかもさまざまに修飾できるという特性を有するので、新しい薬品の原料や有効成分のキャリヤー（運搬屋）として利用でき、現在、これを利用したエイズウイルスを抑える薬や筋萎縮性側索硬化症薬や骨粗鬆症薬などの開発が進んでいる。さらに、電子材料や複合材料などの分野でも広く応用が検討されている。また、如上の応用のほか、環境分野では、排気ガス中にフラー・レン類が含有されることが指摘され、環境や人体に与える影響を知るためにも、これらのナノ分子の役割の解明が必要である。 30

【0 0 0 4】

これまでに知られた分子とは異なり、 C_{60} に代表されるフラー・レンやその誘導体に特に見られる物性上の特徴は、球状またはそれに近い形状から成る分子が全体として回転運動していることであり、そして、この分子の運動状態は、その発揮する機能に大きな影響を与えることが既に証明されている（R. D. Johnson他、"C₆₀ Rotation in the Solid State—Dynamics of a Faceted Spherical Top" Science, 255, (6), 1235-1238 (1992)）。例えば、フラー・レンやその誘導体の分子間の相互作用が強くなれば、その分子回転速度（回転数）は小さくなる。 40

【0 0 0 5】

したがって、上述したような各種分野における応用開発等において、フラー・レンやフラー・レン誘導体の分子回転速度を知ることは、それらのフラー・レン類を評価するのに重要な情報の一つとなる。現在、フラー・レン分子の回転速度を評価する方法として核磁気共鳴装置 50

(NMR) を使う測定法が報告されている (R. Tycko 他, "Molecular Dynamics and the Phase Transition in Solid C₆₀", Phys. Rev. Letters, 67, (14), 1886-1889 (1991); R. Tycko 他, "Molecular Orientation Dynamics in Solid C₆₀: Investigation by One- and Two-dimensional Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance", J. Chem. Phys., 99, (19), 7554-7564 (1993))。この装置は高価な上、測定は破壊的で、“その場”での測定は不可能であり、また、測定は真空中で行うので生命科学分野などにおけるフラーレン類の評価に適していない。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比較的簡便で低廉な手段により、フラーレンやフラーレン誘導体の分子回転速度を測定することのできる新しい方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、フラーレン類に電波を吸収させると、そのフラーレン類の分子回転速度（回転数）と電波の周波数とが同期する温度で電波吸収が殆どなくなり電波吸収の大きな変化として観測されることを見出し、この現象を利用することによってフラーレン類の分子回転速度（回転数または回転周期）の測定を可能にしたものである。

20

【0008】

かくして、本発明に従えば、フラーレンまたはフラーレン誘導体の薄膜に電波を吸収させて温度変化に対する電波の強度変化を測定し、或る温度において電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化したときに、そのときの電波の周波数から当該温度におけるフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度を求める特徴とするフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定方法が提供される。本発明に従うフラーレンまたはフラーレン誘導体の回転速度の測定法においては、電波として、弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を用いることが特に好ましい。

30

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明が対象とするフラーレンとは、よく知られているように、C₆₀に代表される球殻上の炭素同素体の総称であり、C₆₀以外にC₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₆などが知られている。また、本発明が対象とするフラーレン誘導体とは、上記のごときフラーレンを化学修飾して得られる誘導体であり、例えば、一般式C_nM_xで表わすこともできる。ここで、nは上記から明らかなように、60、70、76、78、82、84、90、96などの整数であり、Mは化学修飾に因る任意の原子、官能基、または分子であり、Xは正の整数となる。本明細書においては、これらのフラーレンおよびフラーレン誘導体をまとめてフラーレン類と称していることもある。

40

【0010】

以上のようなフラーレンおよびフラーレン誘導体は、極低温度から分子が回転しており、その回転速度（回転数）は、温度が上昇するにしたがって大きくなる。本発明者は、このようなフラーレン類の薄膜に特定周波数の電波を通して測定すると、低温においては電波が吸収されるが、或る温度を超えると急激に電波吸収が観察されなくなることを見出した。

【0011】

これは、フラーレン類はグラファイトと同様に導電性であり、低温では電波とフラーレン類の分子の間に電気的結合が形成されて電波の吸収として観察され、一方、高温においては、フラーレン類の分子の回転数は電波の周波数よりも大きくなるため電波吸収が観測されないためと考えられる。すなわち、電波の吸収域から非吸収域に急激に変化する温度においては、フラーレン類の分子の回転数と電波の周波数が同期しており、本発明は、この

50

事実に基づき、使用している電波の周波数から当該温度におけるフラーレン類の分子回転運動の回転速度（回転数または回転周期）を求めるものである。

【0012】

電波を吸収（通過）させる手段としては、例えば、フラーレン類の薄膜に電極を接触させて高周波をかけるという方法も可能であるが、この方法では電極効果に因り電波吸収の測定精度がよくない。別の方法として、電波の暗室を用い、その反射波を解析することができるが、大きな部屋で強力な電波を発生させることが必要であり、装置や設備が大がかりになる上、現実には、各種のノイズ電波の影響を受けるので正確な測定が困難となる。

【0013】

したがって、本発明の特に好ましい態様に従えば、フラーレン類に吸収させる電波として、弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を利用する。弾性表面波デバイスとは、よく知られているように、水晶やLiNbO₃のような圧電結晶の表面に2組のくし形電極を付けて、一方に電圧を加えると、圧電結晶の表面に弾性表面波（SAW）が発生し、この波を受けた他方の電極に起電力が誘導されるようにした装置であり、電極の形状を適当に設計することにより、電波（表面弾性波）の周波数などを容易に変えることができる。

10

【0014】

本発明においては、このような弾性表面波デバイスを用い、その圧電結晶の表面と平行にフラーレン類などのサンプル材料を配置するだけでよい。すなわち、電極間を圧電結晶の表面上を伝搬するSAWの一部がサンプル材料によって吸収され、その電波強度の出力／入力の比から電波の減衰量を知ることができる。サンプル材料は、電極と非接触であり、正確に電波強度の変化を測定することができ、さらに、測定に用いる装置も簡単に作製または入手できるものである。

20

以下に、本発明の特徴をさらに具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこの実施例によって制限されるものではない。

【0015】

【実施例】

弾性表面波デバイスの表面から漏れた電波を利用し、C₆₀ フラーレン、C₇₀ フラーレン、炭素ナノチューブ、およびグラファイト結晶について測定を実施した。

図1に測定原理の概念図を示す。厚さ0.5mmのLiNbO₃ 圧電結晶（10mm×30mm）のinput電極から所定周波数のパルス電波（幅800ns）を入力した。このパルス電波は一つの固まりとして結晶の表面を伝搬されてoutput電極から回収される。周波数は、50、150、200、250、350、450MHzとした。

30

結晶表面と平行にサンプル材料をセットすれば、サンプル材料の吸収により電波は減衰される。電波の減衰量は、電波強度の出力／入力の比から得られる。測定は、15K～350Kの温度範囲で行なった。

C₆₀ と C₇₀ はシリコン基板の上に蒸着し、薄膜の厚さは約0.5μmとした。炭素ナノチューブは炭化珪素結晶面に成長し、厚さは約1μmとした。グラファイトは高配向性炭素結晶（Highly Oriented Pyrolytic Graphite）を用いた。サンプル材料のサイズは約10mm×15mm×1mmとした。

40

【0016】

図2にC₆₀ と C₇₀ 薄膜について測定された電波吸収特性を示す。C₆₀ と C₇₀ 薄膜の吸収特性は同じ傾向を示しており、240K前後に電波の吸収が急激に変化する段差が見える。この段差を形成する左右のバックグラウンドの差は、電波吸収に因るフラーレン分子内のジュールロスによるものである。段差の左側の低温においては、フラーレン分子の回転数（回転速度）は電波の周波数より小さいため、電波とフラーレン分子の間に電気的結合ができる、吸収として観測される（図2中、電波減衰度は正の領域にある）。一方、段差の右側の高温においては、フラーレン分子の回転数は電波の周波数より大きくなるため、吸収は観測されない（図2中、電波減衰度は負の領域にある）。電波強度が吸収域から非吸収域に急激に変化する段差付近の温度においては、フラーレン分子の回転と電波の周波数とが同期し、この温度でのフラーレン分子の回転周期（回転数：回転速度）は、電波

50

の周波数から求められる。すなわち、図2に示す場合においては、240K付近において、C_{6,0}の回転数は50MHzであり、C_{7,0}の回転数は200MHzとなる。なお、段差の低温側に見られるピークは、C_{6,0}或いはC_{7,0}分子に化学的に結合した酸素原子とフラーーゲン分子間に形成された双極子の緩和吸収によるものであると考えられる。それぞれのフラーーゲン分子を形成する結合の種類の数に応じて吸収ピークの数が違い、C_{6,0}は二つ、C_{7,0}は五つ観測されている。このようにフラーーゲン分子が酸素原子との間で形成された双極子に緩和吸収が起こることは、従来からも知られており、本発明はこのようなピークを測定することを直接の目的とするものではない。

【0017】

図3は、グラファイト結晶と炭素ナノチューブ膜について同様に測定された電波吸収特性を示すものである。グラファイト結晶や炭素ナノチューブ膜は、炭素原子の結合状態はC_{6,0}やC_{7,0}の場合と似ているが、分子回転機構を持たないため、電波の吸収特性にはC_{6,0}やC_{7,0}のように段差が見られない。温度の増加に従い緩やかな増加を示しているが、これはグラファイト結晶或いは炭素ナノチューブ膜の伝導率の温度依存によるものである。このように、本発明の方法は、フラーーゲン類に特有の分子回転運動を検知し、その回転速度（回転数、回転周期）を知るのに有用である。10

【0018】

図4は、本発明に従うC_{6,0}とC_{7,0}の回転速度（回転周期）の測定結果を核磁気共鳴（NMR）を用いる測定結果と比較して示すものである。本発明の方法で得られた結果は、従来より提唱されている核磁気共鳴による測定結果とよく一致することがわかる。20

【0019】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように本発明に従えば、電波を利用することによってフラーーゲン類の分子回転運動を検知し、その回転速度（回転数、回転周期）を知ることができる。電波を利用することで、測定は非破壊であり、空気中での測定も可能となり、無機物はもちろんのこと生命体などの分野にフラーーゲン類を応用する場合においても“その場”での測定が可能である。さらに、本発明の方法を実施するのに特に好ましい装置である弾性表面波デバイスは廉価でコンパクトで持ち運ぶこともできる。しかも高価で複雑な核磁気共鳴測定法による測定精度と同程度のものが得られる。30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による測定を模式的に示す図である。

【図2】本発明により測定されたC_{6,0}およびC_{7,0}の電波吸収特性の1例を示す。

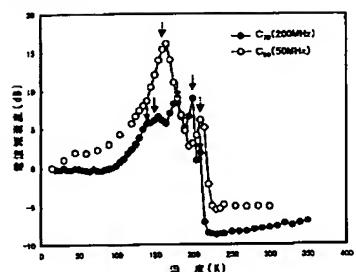
【図3】比較のために測定されたグラファイト結晶および炭素ナノチューブ膜の電波吸収特性を示す。

【図4】本発明による測定により求められたC_{6,0}およびC_{7,0}の分子回転周期を核磁気共鳴を用いる測定結果と比較して示す。

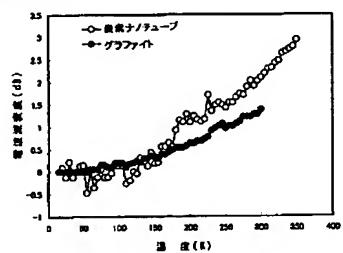
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

